

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-204826

(43)Date of publication of application : 05.08.1997

(51)Int.Cl. H01B 12/10  
C22F 1/00  
H01B 13/00  
// B21F 19/00

(21)Application number : 08-012746 (71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 29.01.1996 (72)Inventor : IWAKI GENZO

FUKUDA KUNIHIRO

KIMURA MORIO

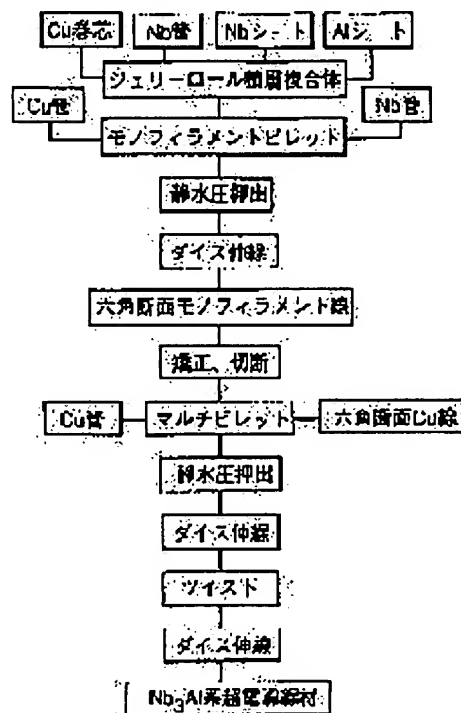
SAKAI SHUJI

## (54) NB3AL SUPERCONDUCTING WIRE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Nb3Al superconducting wire excellent in the critical current density characteristic.

SOLUTION: An Nb/Al composite structure is formed so that Al phase is dispersed in fiber form in an Nb matrix. For this purpose, a pure Nb or Nb- based alloy sheet for industrial use containing no more than 15 crystal particles across the plate thickness is used to shape an Nb/Al laminate composite which constitutes a filament, and a hydrostatic pressure extrusion is adopted when a mono-filament wire is to be formed after shaping of the Nb/Al laminate composite.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3428271

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-204826

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 B 12/10	Z A A		H 0 1 B 12/10	Z A A
C 2 2 F 1/00	Z A A		C 2 2 F 1/00	Z A A D
H 0 1 B 13/00	5 6 5		H 0 1 B 13/00	5 6 5 F
B 2 1 F 19/00			B 2 1 F 19/00	G

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-12746

(22) 出願日 平成8年(1996)1月29日

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72) 発明者 岩城 源三

茨城県土浦市木田会町3550番地 日立電線

株式会社システムマテリアル研究所内

(72) 発明者 福田 州洋

茨城県土浦市木田会町3550番地 日立電線

株式会社システムマテリアル研究所内

(72) 発明者 木村 守男

茨城県土浦市木田会町3550番地 日立電線

株式会社システムマテリアル研究所内

(74) 代理人 非理士 根本 孝

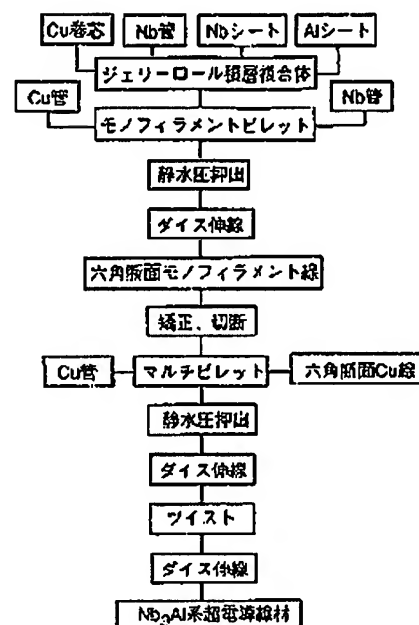
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Nb 3 A 1 系超電導線材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】臨界電流密度特性が優れたNb<sub>3</sub>A<sub>1</sub>系超電導線材を提供することにある。

【解決手段】Nb/A<sub>1</sub>複合組織をA<sub>1</sub>相がNbマトリックス中に繊維状に分散した組織とするために、フィラメントとなるNb/A<sub>1</sub>積層複合体の成形に板厚方向に存在する結晶粒が15ヶ以下の工業用純NbあるいはNb基合金シート材を用いると共に、Nb/A<sub>1</sub>積層複合体形成後のモノフィラメント線形成時の押出しに静水圧押出しを用いる。



(2)

特開平9-204826

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】Nb, A1生成熱処理前のNb, A1系超電導線材において、工業用純NbあるいはNb基合金マトリックス中に工業用純A1あるいはA1基合金が繊維状にアトランダムに分散された分散複合材の複数を工業用純CuあるいはCu基合金マトリックス中に複合させたことを特徴とするNb, A1系超電導線材。

【請求項2】工業用純NbあるいはNb基合金のシート材と、工業用純A1あるいはA1基合金のシート材を交互に積層、重ね巻きし、その積層体を工業用純CuあるいはCu基合金の管の中に挿入して減面加工により前記積層体を芯としたモノフィラメント線材を成形し、このモノフィラメント線材の複数を工業用純CuあるいはCu基合金の管内に挿入した後、減面加工によりマルチフィラメント線材を製造する工程を含むNb, A1系超電導線材の製造方法において、工業用純NbあるいはNb基合金のシート材として、板厚方向に存在する結晶粒が15ヶ以内のものをを用いて積層体とすることを特徴とするNb, A1系超電導線材の製造方法。

【請求項3】モノフィラメント線材の減面加工を静水圧押出しで行うことを特徴とする請求項2または請求項3に記載の製造方法。

【請求項4】モノフィラメント線材の静水圧押出しを、押出温度500℃以下、押出比2以上で行うことを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は超電導線材、特にNb, A1系超電導線材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】超電導核融合装置、電力貯蔵装置あるいは物性研究用高磁界マグネット等の高い磁界を必要とする装置においては、高磁界における臨界電流密度が高く、かつ運転中に超伝導線材に作用する電磁力によって生ずる機械的歪みによる臨界電流密度の劣化が小さいNb, A1系超電導線材の適用が期待されている。

【0003】高磁界特性に優れた化学量論組成のNb, A1相は、Nb-A1平衡状態図上、1600℃以上の高温下においてのみ安定に存在することができるが、それ以下の温度では、化学量論組成からのずれが大きくなり、臨界温度及び上部臨界磁界が低下し、高い磁界マグネットへの適用が困難とされてきた。

【0004】このような特徴を有するNb, A1系超電導線材の製法は、次の2つに大別することができる。

【0005】その1は、1600℃以上の高温に線材を加熱し、化学量論組成のNb, A1相を析出させ、それを急冷することで高磁界特性に優れたNb, A1系超電導線材を作成する析出法であり、他の1は、Nb及びA1相を数10〜数100nmオーダーに微細化させ、600〜1050℃の比較的低温でNb, A1生成反応拡

散熱処理する拡散法である。

【0006】ところで、核融合炉等の大規模マグネットは、マグネットの安定性が非常に重要となる。超電導マグネットに安定性を付与するにはCu, A1等の安定化金属を超電導線材に複合することが必要になるが、上述した析出法では、1600℃以上の高温熱処理が必要であるため、安定化金属の複合が困難であり、拡散法をベースとした方法によるNb, A1系超電導線材の適用が望まれる。

【0007】拡散法をベースとしたNb, A1系超電導線材の製造方法としては、これまでに、Nbチューブ法、クラッドチューブ法、ジュリーロール法等が知られている。これらの中では、ジュリーロール法が製作性、特性面共に実用化に最も適した製造方法である。このジュリーロール法によるNb, A1系超電導線材では、Nb, A1系超電導フィラメントにNbシート材とA1シート材を寿司巻き状に交互に重ね巻きした積層複合体を用いるため、製作された反応拡散熱処理前の線材のフィラメント断面には、文献(Advanced in Cryogenic Engineering (Materials) Vol.38, p.813-820(1992))に見られるような、NbとA1の層状組織が残ることが特徴である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】前記した層状のNb/A1複合組織がフィラメントに観察される場合、層状組織のNbとA1層の厚さを数10〜数100nmオーダーに十分薄くしても、Nb, A1相の生成が層状界面のみで進行するため拡散反応速度が遅く、Nb, A1相を完全に生成させる熱処理条件下では、生成したNb, A1相の結晶粒の粗大化が進行し、磁束のピンニングセンターとなる結晶粒界面数が減少するために結果的に十分な臨界電流密度が得られない。また、結晶粒粗大化の程度が低い熱処理条件下では、未反応Nbが残存し、この場合も十分な臨界電流密度特性が得られない。このように、フィラメントのNb/A1複合組織に層状組織が観察される従来技術では、臨界電流密度が低くなってしまいうという問題点を有していた。

【0009】本発明の目的は、前記した従来技術の欠点を解消し、臨界電流密度特性が優れたNb, A1系超電導線材を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】従来技術の欠点を解消するには、フィラメントのNb/A1複合組織を層状ではなく、Nb中にA1が繊維状に微細に分散したような複合組織とし、Nb/A1界面の接触面積を増大させて拡散反応をより早く進行させることが必要である。本発明の要点は、Nb/A1複合組織をA1相がNbマトリックス中に繊維状に分散した組織とするために、フィラメントとなるNb/A1積層複合体の成形に、板厚方向に存在する結晶粒が15ヶ以下の工業用純Nbあるいは

(3)

特開平9-204826

3

Nb基合金シート材を用いることにある。更に、その効果を増大させるために、Nb/A1積層複合体形成後のモノフィラメント線形成時の押出しに静水圧押出しを用いたことにある。

【0011】

【発明の実施の形態】一般に、金属材料は多結晶体であり、多結晶体の変形は、アトランダムな各々の結晶粒の変形の総和として現れ、結果的に等方的に変形する。しかしながら、結晶粒の数が減少するに伴い結晶のすべり方向の影響を受け、変形状態に異方性が現れるようになる。特に、金型等による拘束を受けずに変形した自由表面は、結晶粒が少なくなるにしたがって線状に変形し、凹凸が激しくなる。

【0012】NbとA1の変形抵抗はその差が大きいため、ジュリーロール積層複合体におけるA1層はNb層の変形を拘束することが殆ど不可能であり、Nb層の変形は自由表面に近い変形状態となる。

【0013】ここで、図6より本発明の作用を説明する。

【0014】図6(a)はジュリーロール法による積層複合体形成時(変形前)のNb/A1の層状組織を示すもので、Nb1とA12が交互に積層される。図6(b)は、この積層複合体に静水圧押出しにより積層半径方向に等方圧力が作用して変形した結果を示したものであり、Nb層3に皺が発生し、Nb層間のA1層4の厚さが円周方向に不均一となり、部分的にA1層が形成される。これを更に縮径加工して得られる組織を図6(c)に示す。図6(b)のA1層4は、Nb層3の皺の増大、屈曲点の応力集中等により更に細分され、2次元的にNbマトリックス5中に微細なA1相6がアトランダムに分散した組織。3次元的にNbマトリックス5中に微細な縮径加工方向に伸びたA1繊維6がアトランダムに分散した組織となる。特に、そのジュリーロールNb/A1積層複合体中のNbの体積分率は、化学量論組成のNb<sub>2</sub>A<sub>3</sub>相を得るには0.765となり、積層複合体の大半をNbが占めるため、容易にNb層が一体化してマトリックス化する。

【0015】図7は、本発明におけるNbシート材の板厚方向に存在する結晶粒数の定義方法を示すものである。ジュリーロール積層複合体の成形に用いるNbシート材の板厚方向断面11に対し、少なくとも1mm以上の間隔のn個(n≧5)のシート平面10からの垂線12と結晶粒界との交点13の数X<sub>1</sub>を求め、次の式(1)により板厚方向のNb結晶粒数NGを求めた。交点13には上下の平面との交点も含めている。

【0016】

【数1】

$$NG = \left( \sum_{i=1}^n (x_i - 1) \right) / n \quad \cdots \cdots (1)$$

【0017】一方、モノフィラメント線製作のためにC

4

u管中に挿入したジュリーロールNb/A1積層複合体の層間には、各層のスプリングバック等により必ず空隙が存在する。このような状態のものを静水圧押出しすると、積層複合体の半径方向に等方圧力が作用し、各層が湾曲変形して空隙が消滅する。静水圧押出しを用いることで層状組織に湾曲変形、即ち線状変形が起こること、は、前述したように、Nb/A1積層組織がA1微細分散組織となるのに効果的である。

【0018】ところで、静水圧押出しは、変形抵抗の差が大きい構成材からなる複合体の押出加工に最適である。しかし、NbとA1の変形抵抗差はかなり大きく、かつ、A1の融点が低いためNb/A1積層複合体の高温押出しでは、NbとA1の変形抵抗差が拡大し、不均一変形が生じ、押出し後の断面加工において断線が起き易くなると共に、押出加工時の発熱によりNb/A1積層複合体中のA1層が溶融し、押出し不能となる危険性がある。このような危険性を回避するために、モノフィラメント線材の押出温度(ピレット加熱温度)は500℃以下とすることが望ましい。

【0019】また、本発明の作用は、Nb/A1積層複合体中のNb層を線状に変形させ、A1相溜りを形成させることにあるが、モノフィラメント線の静水圧押出しの加工度が小さいと、このA1相溜りが粒状となり、その後の断面加工において断線の原因となる。この断線を防止するためには、押出比が2以上の高加工度押出しによりA1相溜りを押出加工軸に平行な線状に変形させる必要がある。

【0020】本発明には、残留抵抗比が50以上の工業用純Nb、あるいはTa、Ti、V、Hf、Zrの中の少なくとも一元素を5原子%以下含んだNb基合金のシート材が適用可能である。また、A1シート材としては、A1純度が99.5%以上の工業用A1、あるいはCu、Fe、Ga、Ge、Mg、Mn、Si、Znの中の少なくとも一元素を30重量%以下含んだA1基合金が適用可能である。

【0021】ジュリーロール積層複合体成形用のCu巻芯及びモノフィラメント線、マルチフィラメント線の成形のためのCu管等には残留抵抗比が50以上の工業用純Cu、あるいはCr、Fe、Mn、Ni、Sn、Ti、Zrの中の少なくとも一元素を30重量%以下含んだCu基合金が適用可能である。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0023】図1は、実施例及び比較例で用いたジュリーロール法によるNb/A1系超電導線材の製造工程を示すものであり、図2は、図1中のジュリーロール積層複合体の構成を示し、図3にモノフィラメント線用のピレットの断面構成を示した。まず、直径8mm、長さ150mmの工業用純Cu丸棒21を外径8.6mm、内径6.1mm、長さ150mmの工業用純Nb管22内に挿入して

(4)

特開平9-204826

5

6

作製した巻芯に、厚さ0.1mm、幅150mm、長さ2400mmの工業用純Nbシート材23と、厚さ0.03mm、幅150mm、長さ2400mmの工業用純Alシート材24を積層して重ね巻きし、ジェリーロール積層複合体31を製作した。

【0024】次に、このジェリーロール積層複合体31を外径28.5mm、内径25mm、長さ170mmの工業用純Cu管33中に、外径24.6mm、内径22.3mm、長さ150mmの工業用純Nb管32と共に挿入し、両端を封じてモノフィラメント線材用のピレットを製作し、そのピレットを静水圧押出機を用いて室温で外径12mmに押出加工した。

【0025】次に、そのモノフィラメント線材をダイスを用いて引抜加工し、対辺長さ2.77mmの六角断面のモノフィラメント線材とした。

【0026】次に、この線材を整直矯正後、長さ150mmに切断し、洗浄した六角断面のモノフィラメント線材48本を、モノフィラメント線材と同寸法の工業用純Cuからなる六角断面の線材7本を中心に束ね、外径28.4mm、内径23.4mm、長さ170mmの工業用純Cu管中に挿入し、両端を封じてマルチフィラメント線用のピレットを製作した。

\*

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
結晶粒数 (NG)	5.3	10.5	14.6	18.7
非銅部臨界電流密度 (A/mm <sup>2</sup> , at 12T)	584	597	563	315

【0031】比較例の線材におけるフィラメントのNb/A1複合組織は、図5(d)に見られるように凹凸が激しく、かなり脆状となっているが、Nb相とAl相が層状に分離したままの組織となっている。これに対し、実施例では図5(a)～(c)に見られるように、いずれの場合もAl相が微細にNbマトリックス中に分散した組織となっている。

【0032】12Tにおける臨界電流密度は、Nb/A1が層状に分離したままの組織の比較例では315A/mm<sup>2</sup>であったのに対し、実施例では、いずれの場合でも従来の高臨界用線材として適用実績の多いNb、Sn系超電導線材と同等の550A/mm<sup>2</sup>以上の値が得られ、本発明の効果が顕著に現れた結果を示した。

【0033】本発明の実施例、比較例においては積層複合体の内外にNb管が用いられているが、このNb管のNbは、Nb/A1積層複合体中のAlが安定化材のCuマトリックスへ拡散してこれが汚染されることを防止する目的で適用されたもので、シート状のNbを用いても良い。この場合、拡散防止層として別個のシート材を巻き付ける方法、あるいはNb/A1積層複合体に用いるNbシート材の長さをAlシート材より拡散防止層形成の分だけ長くして巻き付ける方法等が適用可能であ

\*【0027】このピレットを400℃に加熱後、静水圧押出機で外径12mmに押出加工した後、それをダイスを用いて引抜加工し、直径0.8mmのNb、Al系超電導線材を製作した。ツイストピッチは20mmとした。

【0028】図4に製作した線材の断面構成を示し、41がNb/A1複合フィラメント、42がCuマトリックスである。

【0029】実施例及び比較例では、図7におけるNbシート材の長手方向に垂直な断面の(1)式(n=10)による結晶粒数NGが、実施例では5.3、10.5及び14.6、比較例では18.7の工業用純Nbシート材を用いて製作し、Nb、Al相生成熱処理前の直径0.8mmのマルチフィラメント線材におけるフィラメント断面のNb/A1複合組織状態と、前記マルチフィラメント線材に800℃×10時間のNb、Al相生成熱処理を施して得た超電導線材の外部磁界12Tにおける非銅部臨界電流密度を比較した。臨界電流密度は1μV/cm基準で求めた。Nb/A1複合組織をスケッチしたものを図5に示し、臨界電流密度を表1に示す。

【0030】

【表1】

る。

【0034】このような拡散防止層には、Nb、Ta、V、Hf及びこれらの元素からなる合金が適用でき、それらは単一層あるいは異なる材質の複数層で拡散防止層を構成することも可能である。

【0035】また、本発明の実施例では、モノフィラメント線材の縮径加工に静水圧押出しを適用したが、これは従来の直接潤滑押出し、間接潤滑押出しでも良く、引抜き、圧延等の加工法によっても同様の効果を期待することができる。

【0036】

【発明の効果】従来のジェリーロール法によるNb、Al系超電導線材では、層状のNb/A1複合組織がフィラメントに観察され、十分な臨界電流密度が得られなかった。このため、Nb、Al系超電導線材は耐歪特性に優れているものの、実際のマグネットには殆ど適用されていないのが実情であったが、本発明によれば、高臨界電流密度のNb、Al系超電導線材が工業的に製作可能になったことは、従来のNb、Al系超電導線材による超電導マグネットが必要不可欠であった電磁力対策が大幅に緩和できるようになる。また、超電導マグネットの製作性を考えた場合、耐歪特性に優れたNb、Al系超

(5)

特開平9-204826

7

8

超導線材が適用可能となり、従来のNb<sub>3</sub>Sn系超導線材の適用では不可能であった化合物相生成熱処理後のマグネット巻線加工が可能となる。これらの効果により、特に、核融合等の大規模高磁界超導マグネット製作のコストを大幅に低減させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】Nb<sub>3</sub>Sn系超導線材の製作工程を示す図。

【図2】図1におけるジェリーロール積層複合体の構成図。

【図3】図1におけるモノフィラメントビレットの構成図。

【図4】実施例で製作したNb<sub>3</sub>Sn系超導線材の断面構成図。

【図5】実施例で製作したNb<sub>3</sub>Sn系超導線材におけるフィラメント断面のNb/AI複合組織をスケッチした図。

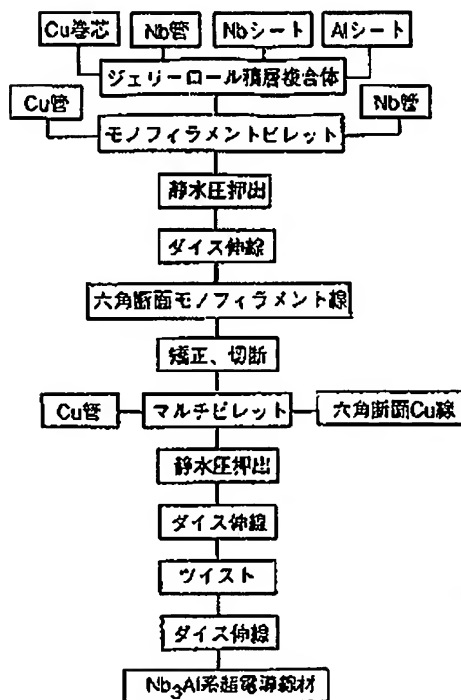
【図6】Nb/AI複合組織の変化をスケッチした図。\*

\*【図7】Nbシートの板厚方向結晶粒数の定義図。

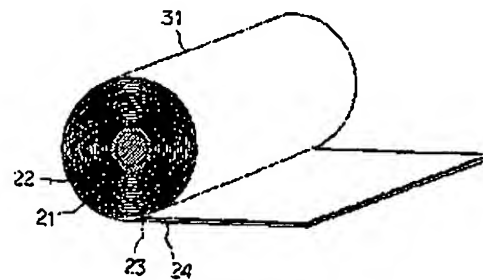
【符号の説明】

- 1 Nbシート
- 2 AIシート
- 3 皺状に変形したNb層
- 4 厚さが不均一となったAI層
- 5 Nbマトリックス相
- 6 分散AI相
- 21 Cu丸棒
- 22 Nb管
- 23 Nbシート
- 24 AIシート
- 31 ジェリーロール積層複合体
- 32 Nb管
- 33 Cu管
- 41 Nb/AI複合フィラメント
- 42 Cuマトリックス

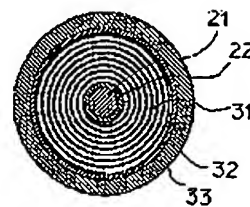
【図1】



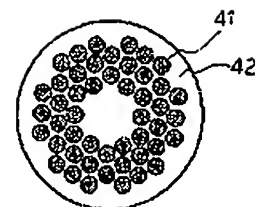
【図2】



【図3】



【図4】



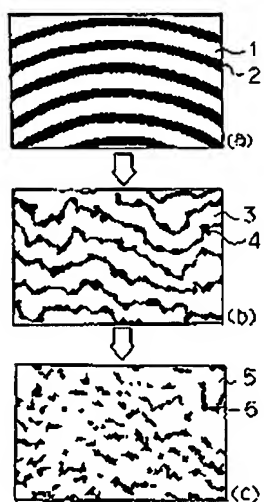
【図5】



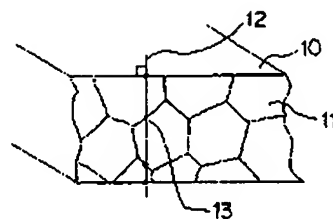
(6)

特開平9-204826

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 酒井 修二  
茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線  
株式会社システムマテリアル研究所内